

**ORGANIC THIN FILM TRANSISTOR ELEMENT**

**Patent number:** JP2004165427  
**Publication date:** 2004-06-10  
**Inventor:** HIRAI KATSURA  
**Applicant:** KONICA MINOLTA HOLDINGS INC  
**Classification:**  
- international: *H01L29/786; H01L51/00; H01L29/66; H01L51/00;*  
(IPC1-7): H01L29/786; H01L51/00  
- european:  
**Application number:** JP20020329505 20021113  
**Priority number(s):** JP20020329505 20021113

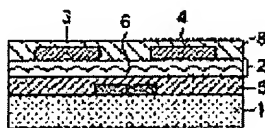
**Report a data error here**

**Abstract of JP2004165427**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic thin film transistor element exhibiting excellent mechanical strength and transistor performance.

**SOLUTION:** The organic thin film transistor element has a channel of organic semiconductor coupling a source electrode with a drain electrode while touching a gate insulation layer wherein the channel consists of two or more organic semiconductor layers having no compatibility.

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-165427

(P2004-165427A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 L 29/786	H 0 1 L 29/78 6 1 8 B	5 F 1 1 O
H 0 1 L 51/00	H 0 1 L 29/78 6 1 8 E	
	H 0 1 L 29/28	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 12 頁)

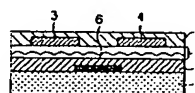
(21) 出願番号	特願2002-329505 (P2002-329505)	(71) 出願人	000001270
(22) 出願日	平成14年11月13日 (2002.11.13)		コニカミノルタホールディングス株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目6番1号
		(72) 発明者	平井 桂
			東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
		Fターム(参考)	5F110 AA01 AA30 BB01 CC03 CC07
			DD01 EE01 EE02 EE03 EE07
			EE43 EE44 FF01 FF02 FF03
			FF24 FF27 FF28 FF29 FF30
			GG05 GG06 GG19 GG25 GG28
			GG29 GG42 GG43 GG44 GG51
			GG52 GG53 GG54 GG55 HK01
			HK02 HK03 HK32 HK33 QQ14

(54) 【発明の名称】 有機薄膜トランジスタ素子

(57) 【要約】

【課題】 機械的強度に優れ、且つトランジスタ性能に優れた有機薄膜トランジスタ素子を提供する。

【解決手段】 ゲート絶縁層に接して、ソース電極とドレイン電極を連結する有機半導体からなるチャネルが、互いに相溶性を有さない2以上の有機半導体層で構成される有機薄膜トランジスタ素子。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ゲート絶縁層に接して、ソース電極とドレイン電極を連結する有機半導体からなるチャンネルが、互いに相溶性を有さない 2 以上の有機半導体層で構成されることを特徴とする有機薄膜トランジスタ素子。

## 【請求項 2】

前記チャンネルが 2 層の有機半導体層からなり、ゲート絶縁層側の有機半導体層を構成する有機半導体材料の方が、もう一方の有機半導体層を構成する有機半導体材料よりも低分子量であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機薄膜トランジスタ素子。

## 【請求項 3】

前記ゲート絶縁層側の有機半導体層を構成する有機半導体材料の分子量が 2000 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の有機薄膜トランジスタ素子。

## 【請求項 4】

前記有機半導体材料の分子量が 1000 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の有機薄膜トランジスタ素子。

## 【請求項 5】

前記もう一方の有機半導体層を構成する有機半導体材料の重量平均分子量が 5000 以上であることを特徴とする請求項 2 乃至 4 の何れか 1 項に記載の有機薄膜トランジスタ素子。

## 【請求項 6】

ゲート絶縁層側の有機半導体層を構成する有機半導体材料がアセン類であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の有機薄膜トランジスタ素子。

## 【請求項 7】

前記有機半導体材料がペンタセンであることを特徴とする請求項 6 に記載の有機薄膜トランジスタ素子。

## 【請求項 8】

ゲート絶縁層側の有機半導体層が、有機半導体前駆体の熱処理を光熱変換法により行う行程を経て形成されたことを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載の有機薄膜トランジスタ素子。

## 【請求項 9】

ゲート絶縁層側ではない有機半導体層を構成する有機半導体材料がポリチオフェン又はその誘導体であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の何れか 1 項に記載の有機薄膜トランジスタ素子。

## 【請求項 10】

ゲート絶縁層側ではない有機半導体層が有機半導体材料の溶液を塗工する工程を経て形成されたことを特徴とする請求項 1 乃至 9 の何れか 1 項に記載の有機薄膜トランジスタ素子。

## 【請求項 11】

ゲート絶縁層側の有機半導体層の膜厚が 100 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 10 の何れか 1 項

に記載の有機薄膜トランジスタ素子。

## 【請求項 12】

ゲート絶縁層側ではない有機半導体層の膜厚が 30 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 11 の何れか 1 項に記載の有機薄膜トランジスタ素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、機械的強度及びトランジスタ性能に優れる有機薄膜トランジスタ素子に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

情報端末の普及に伴い、コンピュータ用のディスプレイとしてフラットパネルディスプレイに対するニーズが高まっている。またさらに情報化の進展に伴い、従来紙媒体で提供されていた情報が電子化されて提供される機会が増え、薄くて軽い、手軽に持ち運びが可能なモバイル用表示媒体として、電子ペーパーあるいはデジタルペーパーへのニーズも高まりつつある。

## 【0003】

一般に平板型のディスプレイ装置においては液晶、有機 EL、電気泳動などを利用した素子を用いて表示媒体を形成している。またこうした表示媒体では画面輝度の均一性や画面書き換え速度などを確保するために、画像駆動素子として薄膜トランジスタ (TFT) により構成されたアクティブ駆動素子を用いる技術が主流になっている。

## 【0004】

近年、低温プロセス、大気圧下での印刷や塗布による製造、ローコスト化、フィルムを支持体として用いるフレキシブルなディスプレイの実現などをメリットに掲げた有機薄膜トランジスタ (TFT) 素子の研究開発が盛んに進められており、中でも有機半導体層にペンタセン等の低分子有機半導体材料を用いた有機 TFT 素子はキャリア移動度、ドレイン電流の ON/OFF 比、駆動安定性などの半導体性能が優れている (特許文献 1 参照)。

## 【0005】

## 【特許文献 1】

特開平 5-55568 号公報

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、ゲート絶縁層に接して低分子有機半導体の薄膜を形成すると、当該薄膜は機械的に脆く、例えばロール搬送を用いたプロセスの様な膜面に物理的な摩擦を伴う工程での利用が難しい。又、有機 TFT にフレキシブルなフィルム支持体を用いると、支持体を曲げるなどした場合に、キャリア移動度が極端に低下し、駆動性能が劣化する問題がある。

## 【0007】

本発明は上記の事情に鑑みてなされたものであり、その

目的は、機械的強度に優れ、且つトランジスタ性能に優れた有機薄膜トランジスタ素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、

1) ゲート絶縁層に接して、ソース電極とドレイン電極を連結する有機半導体からなるチャンネルが、互いに相溶性を有さない2以上の有機半導体層で構成される有機薄膜トランジスタ素子、

2) 前記チャンネルが2層の有機半導体層からなり、ゲート絶縁層側の有機半導体層を構成する有機半導体材料の方が、もう一方の有機半導体層を構成する有機半導体材料よりも低分子量である1)の有機薄膜トランジスタ素子、

3) 前記ゲート絶縁層側の有機半導体層を構成する有機半導体材料の分子量が2000以下である2)の有機薄膜トランジスタ素子、

4) 前記有機半導体材料の分子量が1000以下である3)の有機薄膜トランジスタ素子、

5) 前記もう一方の有機半導体層を構成する有機半導体材料の重量平均分子量が5000以上である2)～4)の何れかの有機薄膜トランジスタ素子、

6) ゲート絶縁層側の有機半導体層を構成する有機半導体材料がアセン類である1)～5)の何れかの有機薄膜トランジスタ素子、

7) 前記有機半導体材料がベンタセンである6)の有機薄膜トランジスタ素子、

8) ゲート絶縁層側の有機半導体層が、有機半導体前駆体の熱処理を光熱変換法により行う行程を経て形成された1)～7)の何れかの有機薄膜トランジスタ素子、

9) ゲート絶縁層側ではない有機半導体層を構成する有機半導体材料がポリチオフェン又はその誘導体である1)～8)の何れかの有機薄膜トランジスタ素子、

10) ゲート絶縁層側ではない有機半導体層が有機半導体材料の溶液を塗工する工程を経て形成された1)～9)の何れかの有機薄膜トランジスタ素子、

11) ゲート絶縁層側の有機半導体層の膜厚が100nm以下である1)～10)の何れかの有機薄膜トランジスタ素子、

12) ゲート絶縁層側ではない有機半導体層の膜厚が30nm以下である1)～11)の何れかの有機薄膜トランジスタ素子、

【0009】

即ち本発明者は、主として半導体性能を担う有機半導体層と、主として機械的強度の補完を担う有機半導体層とに機能を分離させて、互いに相溶性を有さない2以上の有機半導体層で有機半導体チャンネルを構成しようと考え、本発明に至った。

【0010】

以下、本発明について詳しく述べる。

本発明の有機薄膜トランジスタ素子として、図1にてその層構成の例を示す様に、支持体1上にまずゲート電極6を有し、ゲート絶縁層5を介して有機半導体チャンネル2で連結されたソース電極3とドレイン電極4を有する、いわゆるボトムゲート型のものを例にとりて、各構成について説明する。なお8は保護層である。

【0011】

本発明において、ソース電極3、ドレイン電極4及びゲート電極6を形成する材料は導電性材料であれば特に限定されず、白金、金、銀、ニッケル、クロム、銅、鉄、錫、アンチモン鉛、タンタル、インジウム、パラジウム、テルル、レニウム、イリジウム、アルミニウム、ルテニウム、ゲルマニウム、モリブデン、タングステン、酸化スズ・アンチモン、酸化インジウム・スズ(ITO)、フッ素ドーパ酸化亜鉛、亜鉛、炭素、グラファイト、グラッシーカーボン、銀ペーストおよびカーボンペースト、リチウム、ベリリウム、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、マンガン、ジルコニウム、ガリウム、ニオブ、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/アルミニウム混合物、マグネシウム/インジウム混合物、アルミニウム/酸化アルミニウム混合物、リチウム/アルミニウム混合物等が用いられるが、特に、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、ITOおよび炭素が好ましい。あるいはドーピング等で導電率を向上させた公知の導電性ポリマー、例えば導電性ポリアニリン、導電性ポリピロー、導電性ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸の錯体なども好適に用いられる。中でも半導体層との接触面において電気抵抗が少ないものが好ましい。

【0012】

電極の形成方法としては、上記を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成した導電性薄膜を、公知のフォトリソグラフ法やリフトオフ法を用いて電極形成する方法、アルミニウムや銅などの金属箔上に熱転写、インクジェット等によるレジストを用いてエッチングする方法がある。また導電性ポリマーの溶液あるいは分散液、導電性微粒子分散液を直接インクジェットによりパターンニングしてもよいし、塗工膜からリソグラフやレーザーアブレーションなどにより形成してもよい。さらに導電性ポリマーや導電性微粒子を含むインク、導電性ペーストなどを凸版、凹版、平版、スクリーン印刷などの印刷法でパターンニングする方法も用いることができる。

【0013】

ゲート絶縁層5としては種々の絶縁膜を用いることができるが、特に、比誘電率の高い無機酸化物皮膜が好まし

い。無機酸化物としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウム、チタン酸バリウムストロンチウム、ジルコニウム酸チタン酸バリウム、ジルコニウム酸チタン酸鉛、チタン酸鉛ランタン、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、フッ化バリウムマグネシウム、チタン酸ビスマス、チタン酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ストロンチウムビスマス、タンタル酸ニオブ酸ビスマス、トリオキサイドイットリウムなどが挙げられる。それらのうち好ましいのは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化チタンである。窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の無機窒化物も好適に用いることができる。

#### 【0014】

上記皮膚の形成方法としては、真空蒸着法、分子線エビタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CV D法、スパッタリング法、大気圧プラズマ法などのドライプロセスや、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、デップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法などの塗布による方法、印刷やインクジェットなどのパターンニングによる方法などのウェットプロセスが挙げられ、材料に応じて使用できる。

#### 【0015】

ウェットプロセスは、無機酸化物の微粒子を、任意の有機溶剤あるいは水に必要なに応じて界面活性剤などの分散補助剤を用いて分散した液を塗布、乾燥する方法や、酸化物前駆体、例えばアルコキシド体の溶液を塗布、乾燥する、いわゆるゾルゲル法が用いられる。

#### 【0016】

これらのうち好ましいのは、大気圧プラズマ法である。大気圧下でのプラズマ製膜処理による絶縁膜の形成方法は、大気圧または大気圧近傍の圧力下で放電し、反応性ガスをプラズマ励起し、基材上に薄膜を形成する処理で、その方法については特開平11-61406、同11-133205、特開2000-121804、同2000-147209、同2000-185362等に記載されている（以下、大気圧プラズマ法とも称する）。これによって高機能性の薄膜を、生産性高く形成することができる。

#### 【0017】

また有機化合物皮膚としては、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリアクリレート、光ラジカル重合系、光カチオン重合系の光硬化性樹脂、あるいはアクリロニトリル成分を含有する共重合体、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ノボラック樹脂、およびシアノエチルプルラン等を用いることもできる。

#### 【0018】

有機化合物皮膚の形成法としては、前記ウェットプロセスが好ましい。

無機酸化物皮膚と有機酸化物皮膚は積層して併用することができる。またこれら絶縁膜の膜厚としては、一般に50nm～3μm、好ましくは、100nm～1μmである。

#### 【0019】

また支持体1はガラスやフレキシブルな樹脂製シートで構成され、例えばプラスチックフィルムをシートとして用いることができる。前記プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等からなるフィルム等が挙げられる。このように、プラスチックフィルムを用いることで、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることができ、可搬性を高めることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

#### 【0020】

さて本発明の有機薄膜トランジスタ素子は、有機半導体チャネルが、互いに相溶性を有さない2以上の有機半導体層で構成されることを特徴とし、好ましくは該チャネルが2層の有機半導体層からなり、ゲート絶縁層側の有機半導体層を構成する有機半導体材料の方が、もう一方の有機半導体層を構成する有機半導体材料よりも低分子量のものである。

#### 【0021】

具体的には、ゲート絶縁層側の有機半導体層を構成する有機半導体材料の分子量が2000以下、更には1000以下（の低分子材料又はオリゴマー）であり、もう一方の有機半導体層を構成する有機半導体材料の重量平均分子量が5000以上（のポリマー）であることが好ましい。

#### 【0022】

本発明に係る有機半導体層を構成する有機半導体材料としては、互いに相溶性を有さない2以上の層を形成でき、また上記の分子量条件を満たしうる材料が用いられ、例えばポリピロール、ポリ（N-置換ピロール）、ポリ（3-置換ピロール）、ポリ（3,4-二置換ピロール）などのポリピロール類、ポリチオフェン、ポリ（3-置換チオフェン）、ポリ（3,4-二置換チオフェン）、ポリベンゾチオフェンなどのポリチオフェン類、ポリイソチアナフテンなどのポリイソチアナフテン類、ポリフェニレンビニレンなどのポリフェニレンビニレン類、ポリ（p-フェニレンビニレン）などのポリ（p-フェニレンビニレン）類、ポリアニリン、ポリ（N-置換アニリン）、ポリ（3-置換アニリン）、ポリ（2,3-置換アニリン）などのポリアニリン類、ポリアセチレンなどのポリアセチレン類、ポリジアセチレ

ンなどのポリジアセチレン類、ポリアズレンなどのポリアズレン類、ポリビレンなどのポリビレン類、ポリカルバゾール、ポリ(N-置換カルバゾール)などのポリカルバゾール類、ポリセレノフェンなどのポリセレノフェン類、ポリフラン、ポリベンゾフランなどのポリフラン類、ポリ(p-フェニレン)などのポリ(p-フェニレン)類、ポリインドールなどのポリインドール類、ポリピリダジンなどのポリピリダジン類、ナフタセン、ベンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ジベンゾベンタセン、テトラベンゾベンタセン、ピレン、ジベンゾピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、テリレン、オバレン、クオテリレン、サーカムアントラセンなどのポリアセン類およびポリアセン類の炭素の一部をN、S、Oなどの原子、カルボニル基などの官能基に置換した誘導体(トリフェノジオキサジン、トリフェノジチアジン、ヘキサセン-6, 15-キノンなど)、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリビニレンスルフィドなどのポリマーや特開平11-195790に記載された多環縮合体などを用いることができる。

#### 【0023】

また、これらのポリマーと同じ繰返し単位を有するたとえばチオフェン6量体である $\alpha$ -セクシチオフェン $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヘキシル $\alpha$ -セクシチオフェン、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヘキシル $\alpha$ -キンケチオフェン、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ビス(3-ブトキシプロピル)- $\alpha$ -セクシチオフェン、スチリルベンゼン誘導体などのオリゴマーも好適に用いることができる。

#### 【0024】

さらに銅フタロシアニンや特開平11-251601に記載のフッ素置換銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類、ナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミド、N, N'-ビス(4-トリフルオロメチルベンジル)ナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミドとともに、N, N'-ビス(1H, 1H-ペルフルオロオクチル)、N, N'-ビス(1H, 1H-ペルフルオロブチル)及びN, N'-ジオクチルナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミド誘導体、ナフタレン2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸ジイミドなどのナフタレンテトラカルボン酸ジイミド類、及びアントラセン2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸ジイミドなどのアントラセンテトラカルボン酸ジイミド類などの縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>84</sub>等フラーレン類、SWNTなどのカーボンナノチューブ、メロシアニン色素類、ヘミシアニン色素類などの色素などがあげられる。

#### 【0025】

また、その他の有機半導体材料としては、テトラチアフルバレン(TTF)-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ビスエチレンテトラチアフルバレン(BEDTTTF)-過塩素酸錯体、BEDTTTF-ヨウ素

錯体、TCNQ-ヨウ素錯体、などの有機分子錯体も用いることができる。さらにポリシラン、ポリゲルマンなどの $\sigma$ 共役系ポリマーや特開2000-260999に記載の有機・無機混成材料も用いることができる。

#### 【0026】

中でもゲート絶縁層側の有機半導体層を構成する有機半導体材料がテトラセン、ペンタセン等のアセン類、チオフェンオリゴマーであることが好ましく、特に好ましくはアセン類で、とりわけペンタセンであることが好ましく、ゲート絶縁層側ではない有機半導体層を構成する有機半導体材料がポリ(3-アルキルチオフェン)の規則体の様なポリチオフェン又はその誘導体であることが好ましい。

#### 【0027】

本発明においては、有機半導体層に、たとえば、アクリル酸、アセトアミド、ジメチルアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基などの官能基を有する材料や、ベンゾキノ誘導体、テトラシアノエチレンおよびテトラシアノキノジメタンやそれらの誘導体などのように電子を受容するアクセプターとなる材料や、たとえばアミノ基、トリフェニル基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、フェニル基などの官能基を有する材料、フェニレンジアミンなどの置換アミン類、アントラセン、ベンゾアントラセン、置換ベンゾアントラセン類、ピレン、置換ピレン、カルバゾールおよびその誘導体、テトラチアフルバレンとその誘導体などのように電子の供与体であるドナーとなるような材料を含有させ、いわゆるドーピング処理を施してもよい。

#### 【0028】

前記ドーピングとは電子授与性分子(アクセプター)または電子供与性分子(ドナー)をドーバントとして該薄膜に導入することを意味する。従って、ドーピングが施された薄膜は、前記の縮合多環芳香族化合物とドーバントを含有する薄膜である。本発明に用いるドーバントとしてアクセプター、ドナーのいずれも使用可能である。

#### 【0029】

このアクセプターとしてCl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>、ICl、ICl<sub>3</sub>、IBr、IFなどのハロゲン、PF<sub>5</sub>、AsF<sub>5</sub>、SbF<sub>5</sub>、BF<sub>3</sub>、BCl<sub>3</sub>、BBr<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>などのルイス酸、HF、HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HClO<sub>4</sub>、FSO<sub>3</sub>H、ClSO<sub>3</sub>H、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Hなどのプロトン酸、酢酸、蟻酸、アミノ酸などの有機酸、FeCl<sub>3</sub>、FeOCl、TiCl<sub>4</sub>、ZrCl<sub>4</sub>、HfCl<sub>4</sub>、NbF<sub>5</sub>、NbCl<sub>5</sub>、TaCl<sub>5</sub>、MoCl<sub>5</sub>、WF<sub>5</sub>、WCl<sub>6</sub>、UF<sub>6</sub>、LnCl<sub>3</sub>(Ln=L a、Ce、Nd、Pr、などのランタノイドとY)などの遷移金属化合物、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>、ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、スルホン酸アニオンなどの電解質アニオンなどを挙げることができる。

## 【0030】

またドナーとしては、Li、Na、K、Rb、Csなどのアルカリ金属、Ca、Sr、Baなどのアルカリ土類金属、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Ybなどの希土類金属、アンモニウムイオン、 $R_4P^+$ 、 $R_4As^+$ 、 $R_3S^+$ 、アセチルコリンなどをあげることができる。

## 【0031】

これらのドーパントのドーピングの方法として予め有機半導体の薄膜を作製しておき、ドーパントを後で導入する方法、有機半導体の薄膜作製時にドーパントを導入する方法のいずれも使用可能である。前者の方法のドーピングとして、ガス状態のドーパントを用いる気相ドーピング、溶液あるいは液体のドーパントを該薄膜に接触させてドーピングする液相ドーピング、個体状態のドーパントを該薄膜に接触させてドーパントを拡散ドーピングする固相ドーピングの方法をあげることができる。また液相ドーピングにおいては電解を施すことによってドーピングの効率を調整することができる。後者の方法では、有機半導体化合物とドーパントの混合溶液あるいは分散液を同時に塗布、乾燥してもよい。たとえば真空蒸着法を用いる場合、有機半導体化合物とともにドーパントを共蒸着することによりドーパントを導入することができる。またスパッタリング法で薄膜を作製する場合、有機半導体化合物とドーパントの二元ターゲットを用いてスパッタリングして薄膜中にドーパントを導入させることができる。さらに他の方法として、電気化学的ドーピング、光開始ドーピング等の化学的ドーピングおよび例えば刊行物「工業材料」34巻、第4号、55頁（1986年）に示されたイオン注入法等の物理的ドーピン

グの何れも使用可能である。

## 【0032】

これら有機薄膜の作製法としては、真空蒸着法、分子線エピタキシャル成長法、イオンクラスタービーム法、低エネルギーイオンビーム法、イオンプレーティング法、CVD法、スパッタリング法、プラズマ重合法、電解重合法、化学重合法、スプレーコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法およびLB法等が挙げられ、材料に応じて使用できる。ただし、この中で生産性の点で、有機半導体の溶液を用いて簡単かつ精密に薄膜が形成できるスピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法等が好まれる。

## 【0033】

ゲート絶縁層側の有機半導体層は、有機半導体そのものは溶媒に不溶な場合、該有機半導体の溶媒に可溶な前駆体を含む層をウェットプロセスで形成し、該層の熱処理を光熱変換層を形成して光熱変換法により行い、有機半導体層に変化させることが好ましい。従って有機半導体材料としては、有機半導体そのものは溶媒に不溶であるが、熱処理でその構造に変化し得る、溶媒に可溶な前駆体を有するものならば特に制限なく用い得る。半導体性能からはアセン系化合物が好ましく、特に好ましくはペンタセンである。

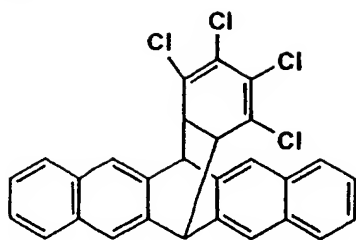
## 【0034】

ペンタセンの前駆体として好ましい化合物を以下に挙げる。

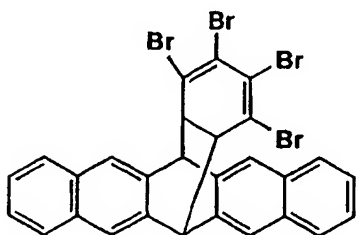
## 【0035】

## 【化1】

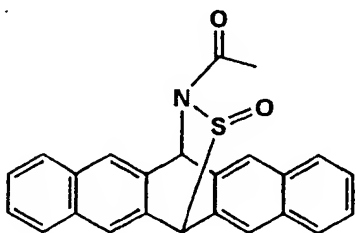
化合物A



化合物B



化合物C



## 【0036】

図1の構成に対して、光熱変換層を導入する位置の例を図2に示す。

図2(a)は支持体1上に光熱変換層7を形成し、その上にゲート電極6を設け、ゲート絶縁層5を介して有機半導体チャネル2で連結されたソース電極3とドレイン電極4を設けた例であり、光熱変換層7を最上層に形成する例が図2(b)である。

## 【0037】

図2(c)は支持体1上に光熱変換層7を形成し、その上にゲート電極6を設け、更にゲート絶縁層5、有機半導体チャネル2を形成し、その上にソース電極3とドレイン電極4を設けた例である。

## 【0038】

図2(d)は支持体1上にゲート電極6を設け、その上にゲート絶縁層5、有機半導体チャネル2を形成してソース電極3とドレイン電極4を設け、ソース電極3とドレイン電極4を覆う光熱変換層7を形成した例である。なお図2(e)に示す様に、ソース電極3とドレイン電

極4を保護層8で覆い、光熱変換層7を形成してもよい。

## 【0039】

光熱変換層7に用いられる光熱変換剤としては、従来公知の近赤外光吸収剤を用いることができ、例えば、シアニン系、ポリメチン系、アズレニウム系、スクワリウム系、チオビリリウム系、ナフトキノ系、アントラキノ系色素等の有機化合物、フタロシアニン系、アゾ系、チオアミド系の有機金属錯体などが好適に用いられ、具体的には、特開昭63-139191号、同64-33547号、特開平1-160683号、同1-280750号、同1-293342号、同2-2074号、同3-26593号、同3-30991号、同3-34891号、同3-36093号、同3-36094号、同3-36095号、同3-42281号、同3-97589号および同3-103476号に記載の化合物が挙げられる。これらは1種又は2種以上を組み合わせることができる。又、カーボンブラック等も好ましいものの一つである。これらの光熱変換剤を樹脂溶液中に



分散或いは溶解し、塗布、乾燥して、或いは、光熱変換剤を樹脂中に混練し延伸してフィルムとし、光熱変換層を得ることができる。

#### 【0040】

光熱変換層の塗布方法としては、ディッピング、スピンコート、ナイフコート、バーコート、ブレードコート、スクイズコート、リバースロールコート、グラビアロールコート、カーテンコート、スプレイコート、ダイコート等の公知の塗布方法を用いることができ、連続塗布又は薄膜塗布が可能な塗布方法が好ましく用いられる。

#### 【0041】

光熱変換法に用いる光源としては高照度光が用いられ、光熱変換層での熱により有機半導体前駆体が有機半導体に変化する温度まで加熱することが可能であれば、特に制限はなく用いることができ、好ましくはレーザー光が用いられるが、キセノンランプ、ハロゲンランプ、水銀ランプなどによるフラッシュ露光を、マスクを介して行っても良い。レーザー光の場合は、ビーム状に絞り、目的に応じた走査露光を行うことが可能であり、さらに、露光面積を微小サイズに絞ることが容易なことから、好適に用いることができる。

#### 【0042】

なお、レーザー光による露光で、高解像度を得るためには、エネルギー印加面積が絞り込める電磁波、特に波長が1 nm～1 mmの紫外線、可視光線、赤外線が好ましく、このようなレーザー光源としては、一般によく知られている、ルビーレーザー、YAGレーザー、ガラスレーザー等の固体レーザー；He-Neレーザー、Arイオンレーザー、Krイオンレーザー、CO<sub>2</sub>レーザー、COレーザー、He-Cdレーザー、N<sub>2</sub>レーザー、エキシマーレーザー等の気体レーザー；InGaPレーザー、AlGaAsレーザー、GaAsPレーザー、InGaAsレーザー、InAsPレーザー、CdSnP<sub>2</sub>レーザー、GaSbレーザー等の半導体レーザー；化学レーザー、色素レーザー等を挙げることができ、これらの中でも波長が700～1200 nmの半導体レーザーが好ましい。

#### 【0043】

レーザー1ビーム当たりの出力が20～200 mWである赤外線レーザーが最も好ましく用いられる。エネルギー密度としては、好ましくは50～500 mJ/cm<sup>2</sup>、更に好ましくは100～200 mJ/cm<sup>2</sup>である。

#### 【0044】

またゲート絶縁層側ではない有機半導体層は、有機半導体材料の溶液を塗工する工程を経て形成されることが好ましい。

#### 【0045】

これら有機半導体層の膜厚としては、特に制限はなく、有機半導体により異なるが、一般に1 μm以下、特に10～300 nmが好ましい。更には、ゲート絶縁層側の有機半導体層の膜厚が100 nm以下で、ゲート絶縁層

側ではない有機半導体層の膜厚が30 nm以下であることが好ましい。

#### 【0046】

この様にして形成された本発明に係る有機半導体チャネルは、例えば図3に示す様に、ゲート絶縁層側の有機半導体層のポリドメインに、その上層の有機半導体層のポリマー膜が浸透した構造となり、移動度の向上が見られる。

#### 【0047】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0048】

##### 実施例1

##### (有機TFT素子1の作製)

厚さ200 μmのポリエーテルスルホン(PES)フィルム支持体上に、フォトリソグラフ用のポジ型感光性レジストを塗設した後、リフトオフ法により幅300 μmのゲート電極を形成した。なおゲート電極はAlをスパッタリングで300 nmの厚さに成膜した。

#### 【0049】

次いで、このAl膜をリン酸水溶液を用いて陽極酸化処理し、厚さ100 nmの酸化アルミニウム被膜を形成した後、大気圧プラズマ法により厚さ50 nmの酸化ケイ素皮膜をゲート絶縁層として設けた。

#### 【0050】

##### (ゲート絶縁層側の有機半導体層)

次いで、昇華精製を3回行ったペンタセンを、加熱蒸着により1 Å/secの成膜速度で酸化ケイ素皮膜上に蒸着し、厚さ50 nmのペンタセン薄膜を形成した。

#### 【0051】

##### (上層有機半導体層)

このペンタセン薄膜上に、よく精製したregioregular型ポリ(3-ヘキシルチオフェン)(重量平均分子量5万)のクロロホルム溶液を、アプリケーションを用いて塗布し、自然乾燥して平均厚さ10 nmのキャスト膜を形成し、窒素置換雰囲気下で50℃、30分間の熱処理を施した。

#### 【0052】

形成した有機半導体層上に、マスクを介して厚さ200 nmの金を蒸着し、ソース電極及びドレイン電極を形成した。

#### 【0053】

以上によりチャネル幅W=300 μm、チャネル長L=20 μmの有機薄膜トランジスタ素子1を形成した。

#### 【0054】

この有機TFT素子はpチャネルエンハンスメント型FET(field-effect transistor)の良好な静特性、及び動作性を示した。

#### 【0055】

(比較有機TFT素子1の作製)

上層有機半導体層を形成しない以外は、有機TFT素子1と同様にして比較有機TFT素子1を作製した。

【0056】

(有機TFT素子2の作製)

ゲート絶縁層側の有機半導体層を、酸化ケイ素皮膜上に前記化合物Cのキシレン溶液を塗布して有機半導体前駆体膜形成し、窒素置換雰囲気下で200℃、30分間の熱処理を施して、前駆体をペンタセンに変換して形成した以外は、有機TFT素子1と同様にして有機TFT素子2を作製した。

【0057】

(比較有機TFT素子2の作製)

上層有機半導体層を形成しない以外は、有機TFT素子2と同様にして比較有機TFT素子2を作製した。

【0058】

(有機TFT素子3の作製)

ゲート絶縁層側の有機半導体層の有機半導体材料を $\alpha$ 、 $\omega$ -ジメチルセクシチオフェンに換えた以外は、有機TFT素子1と同様にして有機TFT素子3を作製した。

【0059】

(比較有機TFT素子3の作製)

上層有機半導体層を形成しない以外は、有機TFT素子3と同様にして比較有機TFT素子3を作製した。 \*

\*【0060】

(性能評価)

〔移動度〕

作製した各有機TFT素子の飽和領域におけるキャリア移動度を測定した。

【0061】

〔耐傷性〕

TFT素子のチャネル部分に、 $R=10\mu\text{m}$ の曲率の先端形状を有するダイヤモンド針を当て、荷重(0.5g、2g)を掛けながら対向するソース電極及びドレイン電極の間を掻引した後、同様にしてキャリア移動度を測定した。

【0062】

〔曲げ耐性〕

TFT素子を形成した支持体フィルムを、一定の曲率( $R=20\text{mm}$ 、 $5\text{mm}$ )を有するシャフトに巻き付けた後、同様にキャリア移動度を測定した。なお巻き付けは、チャネル長さL方向と、チャネル幅W方向とに各1回ずつ行った。

【0063】

以上の結果を表1に示す。

【0064】

【表1】

有機 TFT 素子	移動度				
	ブランク	耐傷性		曲げ耐性	
		荷重		曲率	
		0.5g	2g	20mm	5mm
本発明 1	0.074	0.072	0.065	0.071	0.062
比 較 1	0.051	0.0005	駆動しない	0.0007	駆動しない
本発明 2	0.085	0.083	0.078	0.081	0.077
比 較 2	0.036	0.0002	駆動しない	0.0003	駆動しない
本発明 3	0.018	0.01	0.003	0.01	0.001
比 較 3	0.013	駆動しない	駆動しない	駆動しない	駆動しない

【0065】

【発明の効果】

実施例にて実証した如く、本発明の有機薄膜トランジスタ素子は、機械的強度に優れるばかりでなく、驚くべきことにキャリア移動度の向上がみられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の有機薄膜トランジスタ素子の層構成の例を示す図である。

【図2】光熱変換層を導入する位置の例を示す図である。

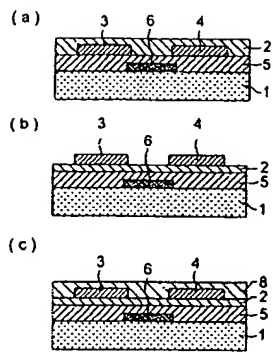
【図3】本発明に係る有機半導体チャネルの構造を示す

図である。

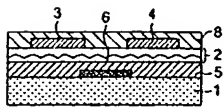
40 【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 有機半導体層 (チャネル)
- 3 ソース電極
- 4 ドレイン電極
- 5 ゲート絶縁層
- 6 ゲート電極
- 7 光熱変換層
- 8 保護層

【図1】



【図3】



【図2】

